



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **126624** (13) **C2**
(51) МПК (2022.01)
C09J 163/00
C08K 3/04 (2006.01)
B32B 37/12 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2021 04609</p> <p>(22) Дата подання заявки: 10.08.2021</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 03.11.2022</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 24.11.2021, Бюл.№ 47</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 02.11.2022, Бюл.№ 44</p>	<p>(72) Винахідник(и): Семенцов Юрій Іванович (UA), Чернюк Оксана Анатоліївна (UA), Махно Станіслав Миколайович (UA), Картель Микола Тимофійович (UA), Гождзінський Сергій Мартинович (UA), Іваненко Катерина Олексіївна (UA), Журавський Сергій Вікторович (UA), Дин Анг (CN), Ван Бо (CN), Ван Дунсин (CN), Ли Тяньцзюнь (CN)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ІМ. О.О. ЧУЙКА НАН УКРАЇНИ, вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ-164, 03164 (UA), НІНБО ЧЖУН У СІНЬ ЦАЙ ЛЯО ЧАНЬ Є ЦІ ШУ ЯНЬ ЦЮ ЮАНЬ Ю СЯНЬ ГУН СІ, 315200, 鎮海市中關路, 777號比莊宁波市, 浙江省, 中华人民共和国 (CN)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Yurii Sementsov et al.: "Glass-reinforced plastic filled by multiwall carbon nanotubes and their modified forms" / Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2019, 7, pp. 26-35 US 2012/0289112 A1 US 2012/0111497 A1</p>
--	--

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ СКЛОПЛАСТИКУ

(57) Реферат:

Об'єкт винаходу: Спосіб виготовлення склопластику. Галузь застосування: Винахід належить до способів виготовлення склопластику на епоксидному в'язучому, яке армовано вуглецевими нанотрубками. Суть винаходу: З епоксидною смолою змішують окиснені вуглецеві нанотрубки у кількості 0,1-2,5 % від маси епоксидної смоли і гомогенізують на тривалковому змішувачі. У отверджувачі під дією ультразвуку диспергують неокиснені гідрофобні вуглецеві нанотрубки у кількості 0,3-1,5 % від маси отверджувача. Змішують модифіковану епоксидну смолу з модифікованим отверджувачем. Після нанесення на склотканину формують пакет з необхідної кількості шарів склотканини і піддають інфузному (вакуумному) пресуванню, причому загальний вміст вуглецевих нанотрубок у перерахунку на тверду смолу становить 0,15-2,2 % мас.

UA 126624 C2

Технічний результат: Збільшення межі міцності у порівнянні зі звичайним композитом без додавання ВНТ на 5,6-107 %.

Винахід належить до способів виготовлення склопластику на епоксидному в'язучому, яке армовано вуглецевими нанотрубками.

Відомий спосіб виготовлення шаруватих пластиків, що включає диспергування вуглецевих нанотрубок ВНТ разом з термореактивним в'язучим, нанесення модифікованого в'язучого на напівпроникну підкладку з армуючого матеріалу та її полімеризація в умовах наступного пресування. Для збільшення концентрації ВНТ у в'язучому до 33 мас. % у суміш додають розчинник. Для зниження в'язкості модифікованого сполучного та поліпшення рівномірності розподілу вуглецеві нанотрубки ковалентно модифікують амінними групами (патент US 2011014460, МПК В05D3/12, В32В 27/18, В32В 33/00; дата публікації 20.01.2011).

Спільними суттєвими ознаками із способом, що заявляється, є: диспергування вуглецевих нанотрубок ВНТ разом із в'язучим і полімеризація.

Причинами, які перешкоджають досягненню потрібного технічного результату, є те, що композиція містить занадто високі концентрації ВНТ, що потребує значних затрат, крім того, такий матеріал не має гідрофобних властивостей.

Відомий спосіб виготовлення шаруватого пластику (патент РФ № 2586149, МПК В32В 27/18 (2006.01), В82В 3/00 (2006.01), дата публікації 10.06.2016 Бюл. № 16). За цим способом одержують в'язучу речовину, модифіковану вуглецевими нанотрубками, за допомогою спільного диспергування вуглецевих нанотрубок і в'язучого в розчиннику, наносять в'язуче, модифіковане вуглецевими нанотрубками, на поверхню шарів наповнювача, складають пакети із шарів наповнювача й стверджують пакети під тиском. Вуглецеві нанотрубки попередньо обробляють розчином щонайменше одного полімера-регулятора здатності до змочування вуглецевих нанотрубок в'язучою речовиною за впливу ультразвуку. Винахід забезпечує одержання шаруватого пластику з високим рівнем екранування електромагнітних хвиль у радіодіапазоні й контрольованим рівнем електропровідності.

Спільними суттєвими ознаками із способом, що заявляється, є: диспергування вуглецевих нанотрубок разом із в'язучим, нанесення на наповнювач та полімеризація.

Причинами, які перешкоджають досягненню потрібного технічного результату, є те, що одержаний шаруватий пластик призначений лише для екранування електромагнітних хвиль у радіодіапазоні, має невисокі механічні властивості.

Відомий спосіб виготовлення епоксидної композиції для виробництва деталей та виробів з полімерних композиційних матеріалів методом вакуумної інфузії, що приведений у патенті РФ № 2488612; МПК(2006.01) С08L 63/00, С08L 63/02, С08К 5/3445, В82В 1/00; дата публікації: 27.07.2013 Бюл. № 21. За цим способом епоксидну композицію готували безпосередньо перед застосуванням шляхом змішування епоксидної основи й в'язучої системи в певному співвідношенні. Для виготовлення епоксидної основи в чистий і сухий реактор з термостатом і зливним штуцером, оснащений мішалкою серповидного типу, завантажили епоксидну діанову смолу і активний розріджувач в'язкості не більш 0,1 Па (смола марки Э-181). Увімкнули мішалку і перемішували при температурі $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ зі швидкістю (300 ± 50) об/хв протягом не менш 30 хв. Вимкнули мішалку й злили готову смоляну складову через зливний штуцер у сухий, чистий барабан з білої жерсті. Для виготовлення в'язучої системи в інший чистий і сухий реактор з термостатом і зливним штуцером, оснащений мішалкою серповидного типу, завантажили амінний отверджувач ароматичного типу з каталізатором (ХТ-450/1), гетероциклічну сполуку імідазольного типу (2-метилімідазол), поверхнево-активну речовину (Неонол АФ 9-6) і наномодифікатор (багатошарові вуглецеві нанотрубки "ТАУНИТ-М"). Увімкнули мішалку й перемішували зі швидкістю (300 ± 50) об/хв протягом не менш 60 хв при температурі $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$. Вимкнули мішалку й злили приготовлену систему через зливний штуцер у сухий, чистий скляний посуд. Отриману систему піддали ультразвуковому диспергуванню у ванні "Сапфір" протягом не менш 60 хвилин. Готову в'язучу систему злили в сухий, чистий барабан з білої жерсті. Композицію готували безпосередньо перед застосуванням, змішуючи епоксидну основу й в'язучу систему у потрібному співвідношенні.

Спільними суттєвими ознаками із способом, що заявляється, є: диспергування вуглецевих нанотрубок у в'язучій системі, змішування епоксидної основи й в'язучої системи в певному співвідношенні.

Причинами, які перешкоджають досягненню потрібного технічного результату, є те, що спосіб не забезпечує високих механічних властивостей епоксидної композиції.

Відомий спосіб виготовлення епоксидного композитного матеріалу зі скловолокна, армованого вуглецевими нанотрубками з магнітною орієнтацією (патент КНР № 109385906, МПК D06N 3/00, D06N 3/12, дата публікації 26.02.2019). За цим способом функціоналізують вуглецеві нанотрубки у такій послідовності: диспергують вуглецеві нанотрубки в неорганічному розчиннику, модифікують вуглецеві нанотрубки силановим сполучним агентом, додають оксид

БезО4 у вигляді магнітних нанокулочок, проводять гідролітичну конденсацію, фільтрують, промивають водою та сушать методом розпилення. Потім нанопорошок функціоналізованих вуглецевих нанотрубок змішують із епоксидною смолою, додають отверджувач, перемішують до утворення однорідної маси і наносять на тканину зі скловолокна. При здійсненні інфузного пресування створюють вакуум, зовнішнє магнітне поле і витримують під вакуумом до повного затвердіння смоли. За допомогою сили магнітного поля, що діє на магнітні нанокулочки з вуглецевими нанотрубками останні можуть бути ефективно орієнтовані в композиційному матеріалі, армованому скляним волокном. Механічні властивості такого композитного матеріалу стабільно поліпшуються.

Спільними суттєвими ознаками із способом, що заявляється, є: змішування функціоналізованих вуглецевих нанотрубок з епоксидною смолою, додавання отверджувача, нанесення на склотканину, інфузне пресування.

Причинами, які перешкоджають досягненню потрібного технічного результату, є те, що епоксидний композитний матеріал зі скловолокна, армованого вуглецевими нанотрубками з магнітною орієнтацією містить оксид Fe_3O_4 у вигляді магнітних нанокулочок, що впливає на декі фізичні властивості композитного матеріалу та обмежує можливості його використання.

За прототип вибрано спосіб приготування склопластику шляхом нанесення на шари склотканини складного адгезиву на основі високотемпературної епоксидної смоли з додаванням вуглецевих нанотрубок у кількості від 0,3 до 5 мас. % від загальної ваги адгезиву (патент US №2012111497 (A1), МПК В32В 37/12, С08К 3/04, С09J163/00; дата публікації 05.10.2012). На тривалковому змішувачі вуглецеві нанотрубки змішують з епоксидною смолою, до якої додано отверджувач, до одержання однорідної композиції. Виготовлену однорідну композицію наносять між двома шарами склотканини і проводять мікрохвильове нагрівання за температури 170 °С протягом 8 хвилин. Максимальний приріст межі міцності у порівнянні зі звичайним композитом (4,6 %) спостерігали для адгезиву, що містить 1 % ВНТ.

Спільними суттєвими ознаками із способом, що заявляється, є: змішування вуглецевих нанотрубок з епоксидною смолою на тривалковому змішувачі, нанесення на склотканину.

Причинами, які перешкоджають досягненню потрібного технічного результату, є помірний приріст межі міцності після введення в епоксидну смолу ВНТ.

В основу винаходу поставлена задача у способі виготовлення склопластику шляхом уведення додаткових операцій та зміни параметрів забезпечити збільшення приросту межі міцності склопластику після введення ВНТ. Для розв'язання поставленої задачі використано виявлений нами ефект, що саме проявляється тільки при введенні окиснених ВНТ в епоксидну смолу, а неокиснених гідрофобних ВНТ у отверджувач. Попередніми дослідженнями було встановлено, що введення різними способами у композицію окиснених ВНТ у кількості, що становить у перерахунку на тверду смолу 0,5 %, дають такі числові значення збільшення межі міцності щодо розтягу:

а) якщо окиснені ВНТ вводити в отверджувач, а потім змішувати епоксидну смолу із отверджувачем, то збільшення межі міцності щодо розтягу становить 7,4 %,

б) якщо таку ж кількість окиснених ВНТ увести в епоксидну смолу, а потім змішувати епоксидну смолу із отверджувачем, то збільшення межі міцності щодо розтягу становить 50,0 %.

Уведення неокиснених гідрофобних ВНТ у композицію різними способами також дали різні числові значення збільшення межі міцності щодо розтягу. Так, наприклад, введення 0,5 % неокиснених гідрофобних ВНТ дало такі числові значення збільшення межі міцності щодо розтягу (у %):

а) якщо неокиснені гідрофобні ВНТ вводити в отверджувач, а потім змішувати епоксидну смолу із отверджувачем, то збільшення межі міцності щодо розтягу становить 42,6 %,

б) якщо таку ж кількість неокиснених гідрофобних ВНТ увести в епоксидну смолу, а потім змішувати епоксидну смолу із отверджувачем, то збільшення межі міцності щодо розтягу становить лише 7,4 %.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі виготовлення склопластику, що включає змішування епоксидної смоли з вуглецевими нанотрубками на тривалковому змішувачі, нанесення суміші на склотканину, згідно з винаходом, з епоксидною смолою змішують окиснені вуглецеві нанотрубки у кількості 0,1-2,5 % від маси епоксидної смоли, додатково у отверджувачі диспергують неокиснені гідрофобні вуглецеві нанотрубки у кількості 0,3-1,5 % від маси отверджувача, змішують модифіковану епоксидну смолу з модифікованим отверджувачем, після нанесення на склотканину формують пакет з необхідної кількості шарів склотканини і піддають інфузному (вакуумному) пресуванню, причому загальний вміст вуглецевих нанотрубок у перерахунку на тверду смолу становить 0,15-2,2 % мас.

Згідно з винаходом, неокиснені гідрофобні вуглецеві нанотрубки диспергують у отверджувачі під дією ультразвуку.

Технічним результатом способу, що заявляється, є збільшення межі міцності щодо розтягу у порівнянні з немодифікованим композитом, на 5,6-107 %.

5 Для здійснення способу, що заявляється, брали:

нанотрубки вуглецеві за ТУ У 24.1-03291669-009: 2009 (ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України);

окиснені вуглецеві нанотрубки, виготовлені одним із відомих способів (Патент України № 123379; МПК С01В 32/225 (2017.01), С01В 32/158 (2017.01), С04В 35/536 (2006.01), С04В 35/528 (2006.01), С09К 3/10 (2006.01); публікація від 24.03.2021, Бюл. №12. Патент України № 123525, МПК С01В 32/158 (2017.01), С01В 32/225 (2017.01), С04В 35/536 (2006.01), С04В 35/528 (2006.01), С09К 3/10 (2006.01); публікація 14.04.2021, Бюл. №15);

епоксидну смолу LR 285 із отверджувачем LH 286, ліцензовані торгові марки Momentive Specialty Chemicals, ФРН;

склотканину AEROGLOSS, густиною 110 г/м², ФРН;

15 пінополівінілхлорид виробництва "Лукойл Нафтохім Бургас", товщиною 1,5 мм;

тривалковий змішувач марки EXACT 501;

ультразвуковий генератор марки УЗДН-М900Т, калібрувальний прилад Гегмана (Hegman Grindometr 023630).

20 Спосіб, що заявляється, здійснювали так. В ємність завантажують певну масу епоксидної смоли, додають розраховану кількість окиснених вуглецевих нанотрубок, спочатку перемішують механічною мішалкою або вручну шпателем, потім вмикають тривалковий змішувач і подають суміш на валки. Перемішують послідовно кілька разів (5-6) до однорідного кольору суміші, однорідність перемішування контролюють на калібрувальному приладі Гегмана (Hegman Grindometr 023630).

25 В іншу ємність завантажують певну масу отверджувача, додають розраховану кількість неокиснених гідрофобних вуглецевих нанотрубок, попередньо перемішують механічною мішалкою або вручну шпателем, потім вмикають ультразвуковий генератор і піддають суміш обробці ультразвуком до однорідного забарвлення. Однорідність суміші контролюють на калібрувальному приладі Гегмана (Hegman Grindometr 023630). Потім епоксидну смолу з окисненими ВНТ та отверджувач з ВНТ змішують у певному співвідношенні, визначеному розробником епоксидної композиції, і ретельно перемішують, наносять на поверхню склотканини та інших армуючих шарів композитного пакету, далі піддають інфузному (вакуумному) пресуванню до повного затвердіння. Для одержаних зразків склопластику досліджували межу міцності щодо розтягу. Вимірювання проводили на розривній машині 2167-Р50 з автоматичним записом діаграми деформації на персональному комп'ютері.

35 Досягнення технічного результату підтверджують наступні приклади здійснення способу, що заявляється.

40 Приклад 1. В хімічному стакані перемішували механічною мішалкою 99,75г епоксидної смоли LR 285 та 0,25г окиснених вуглецевих нанотрубок. Потім вмикали тривалковий змішувач і направляли суміш на валки. Перемішували послідовно до однорідного кольору суміші. Однорідність суміші контролювали на калібрувальному приладі Гегмана (Hegman Grindometr 023630). В іншу хімічному стакані змішували отверджувач LH 286 і неокиснені гідрофобні вуглецеві нанотрубки, у співвідношенні: на 99,75г отверджувача додавали 0,25г неокиснених гідрофобних ВНТ.

45 Спочатку перемішували механічною мішалкою а потім вмикали ультразвуковий генератор і проводили остаточну гомогенізацію суміші. Суміш обробляли ультразвуком до однорідного забарвлення, яке контролювали на калібрувальному приладі Гегмана (Hegman Grindometr 023630). Епоксидну смолу з окисненими ВНТ та отверджувач з неокисненими ВНТ змішували у такому співвідношенні: на 100 вагових частин епоксидної смоли з окисненими ВНТ брали 40 вагових частин отверджувача з неокисненими гідрофобними ВНТ. Після ретельного перемішування виготовлену композицію наносили на поверхню склотканини та інших армуючих шарів композитного пакету, який складався із трьох шарів: перший шар - склотканина, другий шар - пінополівінілхлорид, третій шар - склотканина. Композитний склопакет далі піддавали інфузному (вакуумному) пресуванню до повного затвердіння.

55 Зразок з виготовленого композитного склопакета досліджували у розривній машині 2167-Р50 з автоматичним записом діаграми деформації на межу міцності щодо розтягу. Межа міцності щодо розтягу становила 46,0 МПа. Приріст межі міцності (у %) щодо розтягу у порівнянні базовим зразком (приклад 7) становив 70 %.

Приклади 2-6

Композитний склопакет виготовляли так, як описано у прикладі 1, за винятком того, що змінювали процентний вміст окиснених ВНТ в епоксидній смолі та неокиснених гідрофобних ВНТ у отверджувачі. Конкретні числові дані наведено у прикладах 2-6 таблиці.

Приклад 7

5 Для порівняння було виготовлено базовий зразок склопластику з використання епоксидної смоли без окиснених ВНТ і отверджувача без неокиснених гідрофобних ВНТ. Межа міцності щодо розтягу для такого зразка становила 27,0 МПа.

Приклад 8

10 Наведено числові дані для найкращого прикладу, взятого з прототипу. Приріст межі міцності у порівнянні зі звичайним композитом без додавання ВНТ становив 4,6 %.

Приклад 9

15 Наведено числові дані для прикладу, взятого з прототипу для композиту без ВНТ. Цей приклад розглядається як базовий для розрахунку (у %) збільшення межі міцності щодо розтягу для найкращого прикладу, взятого з прототипу.

Таблиця

№ прикладу	Компонент композиції	Вміст ВНТ, %		Загальний вміст ВНТ у перерахунку на тверду смолу, %	Межа міцності щодо розтягу, МПа	Зміна межі міцності щодо розтягу, %
		неокиснені гідрофобні	окиснені			
1	Епоксидна смола	0	0,25	0,25	46,0	70
	Отверджувач	0,25	0			
2	Епоксидна смола		0,1	0,15	40,0	48
	Отверджувач	0,3				
3	Епоксидна смола	0	0,1	0,5	51	89
	Отверджувач	1,5	0			
4	Епоксидна смола	0	1,0	1,0	56	107
	Отверджувач	1,0	0			
5	Епоксидна смола		2,5	1,9	39,0	44
	Отверджувач	0,3	0			
6	Епоксидна смола	0	2,5	2,2	28,5	5,6
	Отверджувач	1,5	0			
7	Епоксидна смола	0	0		27,0	
	Отверджувач	0	0			
8п	Епоксидна композиція	1,0	0	1,0	71,77	4,6
9п	Епоксидна композиція	0	0	0	68,62	-

Наведені дані підтверджують досягнення технічного результату: спосіб, що заявляється, забезпечує одержання склопластику, який має збільшення межі міцності у порівнянні зі звичайним композитом без додавання ВНТ на 5,6-107 %.

20 Спосіб виготовлення склопластику може бути використаний у промисловості для виготовлення надміцних деталей та конструкцій.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

25 1. Спосіб виготовлення склопластику, що включає змішування епоксидної смоли з вуглецевими нанотрубками на тривалковому змішувачі, нанесення суміші на склотканину, який **відрізняється** тим, що з епоксидною смолою змішують окиснені вуглецеві нанотрубки у кількості 0,1-2,5 % від маси епоксидної смоли, додатково у отверджувачі диспергують неокиснені гідрофобні вуглецеві нанотрубки у кількості 0,3-1,5 % від маси отверджувача,

30 змішують модифіковану епоксидну смолу з модифікованим отверджувачем, після нанесення на склотканину формують пакет з необхідної кількості шарів склотканини і піддають інфузному (вакуумному) пресуванню, причому загальний вміст вуглецевих нанотрубок у перерахунку на тверду смолу становить 0,15-2,2 % мас.

35 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що неокиснені гідрофобні вуглецеві нанотрубки диспергують у отверджувачі під дією ультразвуку.

